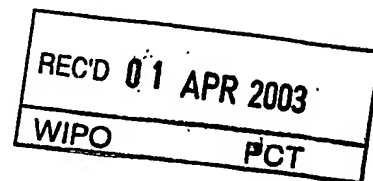


**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 06 982.4

**Anmeldetag:** 20. Februar 2002

**Anmelder/Inhaber:** Forschungszentrum Karlsruhe GmbH,  
Karlsruhe, Baden/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von 6-Alkoxy-  
(6H)-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorinen

**IPC:** C 07 F 9/6571

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 13. März 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Joost

## Verfahren zur Herstellung von 6-Alkoxy-(6H)-dibenz[c,e][1,2]- oxaphosphorinen

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von 6-Alkoxy-(6H)-  
5 dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorinen.

Aus der Literatur ist als Methode zur Darstellung der 6-Alkoxy-(6H)-  
dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorine ausschließlich die Alkoholyse der 6-Chlor-(6H)-  
dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorine in Gegenwart stöchiometrischer Mengen Base,  
10 wie tertiäre Amine oder Ammoniak bekannt (EP 0787738 A1, EP 0304782 A2,  
Phosphorus and Sulfur 1987, 31, S. 71).

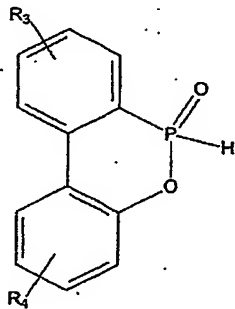
Reaktionen von 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxiden mit  
Orthoameisensäureestern ergaben bisher nur selektiv 6-(Dialkoxymethyl)-  
15 dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxide (J. praktische Chemie 1979, 321, S. 361).

Die Darstellung von 6-Alkoxy-(6H)-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorinen durch  
Alkoholyse von 6-Chlor-(6H)-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorinen mittels Basen  
erfordert eine zweistufige Darstellung des 6-Chlor-Derivats aus  
20 o-Hydroxybiphenyl und Phosphortrichlorid mit einer unbefriedigenden  
Gesamtausbeute von weniger als 50 %. Gerade die zweite Synthesestufe wird  
dabei Metallhalogenid-katalysiert bei Temperaturen über 200°C und unter HCl-  
Eliminierung durchgeführt. Dieses Verfahren stellt an die Technik so hohe  
Anforderungen, dass eine technische Lösung bisher nicht erwogen wurde.  
25 Dagegen ist das 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxid heute bereits  
industriell verfügbar und wird in Ausbeuten über 95 % in einer Einstufensynthese  
aus gleichen Edukten hergestellt (EP 0806429 A2).

Es ist somit wünschenswert, ein Verfahren zu entwickeln, welches auf einfachem  
30 und kostengünstigen Weg die Herstellung der 6-Alkoxy-(6H)-dibenz[c,e][1,2]-

oxaphosphorine ermöglicht. Diese sind als Zusatzmittel bzw. Modifier für mehrere Kunststoffe sowie als Zwischenprodukte zur Herstellung von Photoinitiatoren bereits bekannt (EP-PS 0292786, 7856250 und EP-OS 0304782).

- 5 Die erfindungsgemäße Aufgabe wird dadurch gelöst, daß 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxide der Formel I



als Edukt eingesetzt werden.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren beinhaltet im allgemeinen folgende Einzelschritte: 1) Bereitstellung wenigstens eines Lösemittels, 2) Zugabe des Edukts, 3) Zugabe eines Orthoesters, 4) Zusatz eines Alkohols, sofern dieser nicht bereits in Form des Lösemittels vorliegt.

15

Als Lösungsmittel kommen Methanol, Ethanol und nichtaromatische substituierte Alkohole, Benzol, alkylierte Benzole, aliphatische und cycloaliphatische Ether in Betracht.

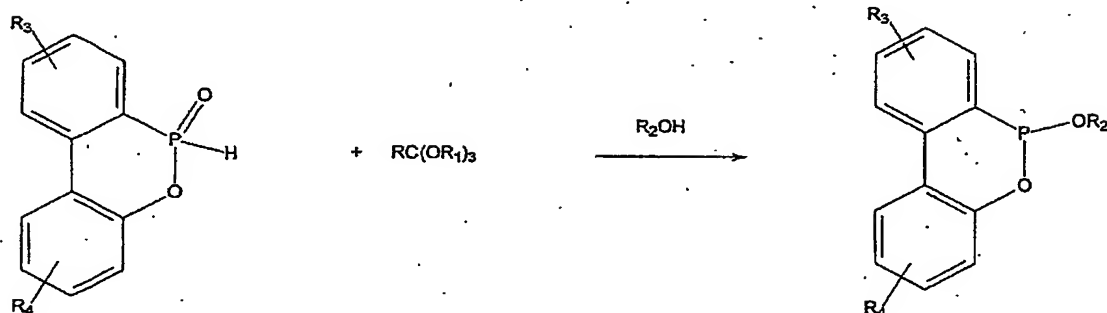
20

Erfindungsgemäß handelt es sich nach dem gesagten um Verfahren zur schonenden und selektiven Herstellung von 6-Alkoxy-(6H)-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorinen durch Umsetzung technisch verfügbarer 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxide mit Orthocarbonsäureestern, das säurekatalysiert ist. Durch die Wahl eines geeigneten Alkohols als Reaktionsmedium kann das

25

gewünschte 6-Alkoxy-(6H)-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorinen dann durch in-situ

Umesterung vermittelt diesen Alkohols erhalten wird. Entsprechend lässt sich die Reaktion wie folgt darstellen:



5

Für die Reste  $R_1$  und  $R_2$  in den oben genannten Formeln könne u.a. im einzelnen folgende Stoffe eingesetzt werden:

- 10 Ggf. subst. Alkyl: gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste, insbesondere mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, z.B. C1-C6-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Di-methylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl,
- 15 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl;

20

Ggf. subst. Alkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste, insbesondere mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position, z.B. C2-C6-Alkenyl wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-

Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl;

Ggf. subst. Alkynyl: geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen, insbesondere mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung in einer beliebigen Position, z.B. C2-C6-Alkynyl wie Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 1-Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 3-Methyl-1-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-1-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-1-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 3,3-Dimethyl-1-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl;

Ein ggf. subst. gesättigter oder ein- oder zweifach ungesättigter Ring, welcher neben Kohlenstoffatomen ein bis drei der folgenden Heteroatome als Ringglieder enthalten kann: Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff, beispielsweise Carbocyclen

wie Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopent-2-enyl, Cyclohex-2-enyl, 5- bis 6-gliedrige, gesättigte oder ungesättigte Heterocyclen, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom wie 2-Tetrahydrofuranyl, 3-Tetrahydrofuranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Tetrahydrothienyl, 2-Pyrrolidiny, 3-Pyrrolidiny, 3-Isloxazolidiny, 4-Isloxazolidiny, 5-Isloxazolidiny, 3-Isouthiazolidiny, 4-Isouthiazolidiny, 5-Isouthiazolidiny, 3-Pyrazolidiny, 4-Pyrazolidiny, 5-Pyrazolidiny, 2-Oxazolidiny, 4-Oxazolidiny, 5-Oxazolidiny, 2-Thiazolidiny, 4-Thiazolidiny, 5-Thiazolidiny, 2-Imidazolidiny, 4-Imidazolidiny, 1,2,4-Oxadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Oxadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Triazolidin-3-yl, 1,3,4-Oxadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Thiadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Triazolidin-2-yl, 2,3-Dihydrofur-2-yl, 2,3-Dihydrofur-3-yl, 2,4-Dihydrofur-2-yl, 2,4-Dihydrofur-3-yl, 2,3-Dihydrothien-2-yl, 2,3-Dihydrothien-3-yl, 2,4-Dihydrothien-2-yl, 2,4-Dihydrothien-3-yl, 2,3-Pyrrolin-2-yl, 2,3-Pyrrolin-3-yl, 2,4-Pyrrolin-2-yl, 2,4-Pyrrolin-3-yl, 2,3-Isloxazolin-3-yl, 3,4-Isloxazolin-3-yl, 4,5-Isloxazolin-3-yl, 2,3-Isloxazolin-4-yl, 3,4-Isloxazolin-4-yl, 4,5-Isloxazolin-4-yl, 2,3-Isloxazolin-5-yl, 3,4-Isloxazolin-5-yl, 4,5-Isloxazolin-5-yl, 2,3-Isouthiazolin-3-yl, 3,4-Isouthiazolin-3-yl, 4,5-Isouthiazolin-3-yl, 2,3-Isouthiazolin-4-yl, 3,4-Isouthiazolin-4-yl, 4,5-Isouthiazolin-4-yl, 2,3-Isouthiazolin-5-yl, 3,4-Isouthiazolin-5-yl, 4,5-Isouthiazolin-5-yl, 2,3-Dihydropyrazol-1-yl, 2,3-Dihydropyrazol-2-yl, 2,3-Dihydropyrazol-3-yl, 2,3-Dihydropyrazol-4-yl, 2,3-Dihydropyrazol-5-yl, 3,4-Dihydropyrazol-1-yl, 3,4-Dihydropyrazol-3-yl, 3,4-Dihydropyrazol-4-yl, 3,4-Dihydropyrazol-5-yl, 4,5-Dihydropyrazol-1-yl, 4,5-Dihydropyrazol-3-yl, 4,5-Dihydropyrazol-4-yl, 4,5-Dihydropyrazol-5-yl, 2,3-Dihydrooxazol-2-yl, 2,3-Dihydrooxazol-3-yl, 2,3-Dihydrooxazol-4-yl, 2,3-Dihydrooxazol-5-yl, 3,4-Dihydrooxazol-2-yl, 3,4-Dihydrooxazol-3-yl, 3,4-Dihydrooxazol-4-yl, 3,4-Dihydrooxazol-5-yl, 3,4-Dihydrooxazol-2-yl, 3,4-Dihydrooxazol-3-yl, 3,4-Dihydrooxazol-4-yl, 2-Piperidiny, 3-Piperidiny, 4-Piperidiny, 1,3-Dioxan-5-yl, 2-Tetrahydropyrany, 4-Tetrahydropyrany, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Tetrahydropyridaziny, 4-Tetrahydropyridaziny, 2-Tetrahydropyrimidiny, 4-

Tetrahydropyrimidinyl, 5-Tetrahydropyrimidinyl, 2-Tetrahydropyrazinyl, 1,3,5-Tetrahydro-triazin-2-yl und 1,2,4-Tetrahydrotriazin-3-yl, vorzugsweise 2-Tetrahydrofuranlyl, 2-Tetrahydrothienyl, 2-Pyrrolidinyl, 3-Isloxazolidinyl, 3-Isouthiazolidinyl, 1,3,4-Oxazolidin-2-yl, 2,3-Dihydrothien-2-yl, 4,5-Isloxazolin-3-yl, 3-Piperidinyl, 1,3-Dioxan-5-yl, 4-Piperidinyl, 2-Tetrahydropyranlyl, 4-Tetrahydropyranlyl;

Für die Reste  $R_3$  und  $R_4$  in den oben genannten Formeln können u.a. im einzelnen folgende Stoffe eingesetzt werden:

10

Alkoxy: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit ein bis 30 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über ein Sauerstoffatom (-O-) an das Gerüst gebunden sind.

15

Alkylthio: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit ein bis 30 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über ein Schwefelatom (-S-) an das Gerüst gebunden sind.

20

Ggf. subst. Alkyl, wie oben für  $R_1$  und  $R_2$  beschrieben.

Ggf. subst. Alkenyl, wie oben für  $R_1$  und  $R_2$  beschrieben.

Ggf. subst. Alkynyl wie oben für  $R_1$  und  $R_2$  beschrieben.

25

Ein ggf. subst. gesättigter oder ein- oder zweifach ungesättigter Ring, wie oben für  $R_1$  und  $R_2$  beschrieben.

Ein ggf. subst. ein- oder zweikerniges aromatisches Ringsystem, welches neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein oder zwei

30

Stickstoffatome und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder ein Sauerstoff- oder

- Schwefelatom als Ringglieder enthalten kann, d.h. Arylreste wie Phenyl und Naphthyl, vorzugsweise Phenyl oder 1- oder 2-Naphthyl, und Hetarylreste, beispielsweise 5-Ring Heteroaromaten enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom wie 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 3-Isothiazolyl, 4-Isothiazolyl, 5-Isothiazolyl, 1-Pyrazolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 1-Imidazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3-yl, 1,2,4-Thiadiazol-5-yl, 1,2,5-Triazol-3-yl, 1,2,3-Triazol-4-yl, 1,2,3-Triazol-5-yl, 1,2,3-Triazol-4-yl, 5-Tetrazolyl, 1,2,3,4-Thiatriazol-5-yl und 1,2,3,4-Oxatriazol-5-yl, insbesondere 3-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 4-Oxazolyl, 4-Thiazolyl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl und 1,3,4-Thiadiazol-2-yl;
- 15 Sechsring-Heteroaromaten enthaltend ein bis vier Stickstoffatome als Heteroatome wie 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 1,3,5-Triazin-2-yl, 1,2,4-Triazin-3-yl und 1,2,4,5-Tetrazin-3-yl, insbesondere 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl und
- 20 4-Pyridazinyl.

- Der Zusatz "ggf. subst." in Bezug auf Alkyl-, Alkenyl- und Alkinyllgruppen soll zum Ausdruck bringen, daß diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können (d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder
- 25 vollständig durch gleiche oder verschiedene Halogenatome wie vorstehend genannt (vorzugsweise Fluor, Chlor und Brom, insbesondere Fluor und Chlor) ersetzt sein können und/oder einen bis drei, insbesondere einen, der folgenden Reste tragen können:

Nitro, Cyano, C1-C4-Alkoxy, C1-C4-Alkoxycarbonyl oder ein ggf. subst. ein- oder zweikerniges aromatisches Ringsystem, welches neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein oder zwei Stickstoffatome und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom als Ringglieder enthalten kann, d.h. Arylreste wie Phenyl und Naphthyl, vorzugsweise Phenyl oder 1- oder 2-Naphthyl, und Hetarylreste, beispielsweise 5-Ring Heteroaromaten enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom wie 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 3-Isythiazolyl, 4-Isythiazolyl, 5-Isythiazolyl, 1-Pyrazolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 1-Imidazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3-yl, 1,2,4-Thiadiazol-5-yl, 1,2,5-Triazol-3-yl, 1,2,3-Triazol-4-yl, 1,2,3-Triazol-5-yl, 1,2,3-Triazol-4-yl, 5-Tetrazolyl, 1,2,3,4-Thiatriazol-5-yl und 1,2,3,4-Oxatriazol-5-yl, insbesondere 3-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 4-Oxazolyl, 4-Thiazolyl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl und 1,3,4-Thiadiazol-2-yl;

Sechsring-Heteroaromaten enthaltend ein bis vier Stickstoffatome als Heteroatome wie 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 1,3,5-Triazin-2-yl, 1,2,4-Triazin-3-yl und 1,2,4,5-Tetrazin-3-yl, insbesondere 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl und 4-Pyridazinyl.

25

Der Zusatz "ggf. subst" in Bezug auf die cyclischen (gesättigten, ungesättigten oder aromatischen) Gruppen soll zum Ausdruck bringen, daß diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können (d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch gleiche oder verschiedene Halogenatome wie vorstehend genannt (vorzugsweise Fluor, Chlor und Brom,

30

insbesondere Fluor und Chlor) ersetzt sein können und/oder einen bis drei, der folgenden Reste tragen können: Nitro, Cyano, C1-C4-Alkyl, C1-C4-Alkoxy und C1-C4-Alkoxycarbonyl.

- 5 Die bei den Resten genannten ein- oder zweikernigen aromatischen oder heteroaromatischen Systeme können ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein, d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können partiell oder vollständig durch Halogenatome wie Fluor, Chlor, Brom und Jod, vorzugsweise Fluor und Chlor ersetzt sein.

10

Diese ein- oder zweikernigen aromatischen oder heteroaromatischen Systeme können neben den bezeichneten Halogenatomen zusätzlich ein bis drei der folgenden Substituenten tragen:

- 15 Nitro, Cyano, Thiocyanato;  
Alkyl, besonders C1-C6-Alkyl wie vorstehend genannt,  
C1-C30-Alkoxy,

C1-C30-Alkylthio,

- 20 C1-C4-Alkylamino,  
C1-C6-Alkylcarbonyl;  
C1-C6-Alkoxycarbonyl,  
C1-C6-Alkylaminocarbonyl,  
C1-C6-Alkylcarboxyl,

- 25 C1-C6-Alkylcarbonylamino,

C3-C7-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl, vorzugsweise Cyclopropyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl, insbesondere Cyclopropyl;

30

C3-C7-Cycloalkoxy wie Cyclopropyloxy, Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclohexyloxy und Cycloheptyloxy, vorzugsweise Cyclopentyloxy und Cyclohexyloxy, insbesondere Cyclohexyloxy;

- 5 C3-C7-Cycloalkylthio wie Cyclopropylthio, Cyclobutylthio, Cyclopentylthio, Cyclohexylthio und Cycloheptylthio, vorzugsweise Cyclohexylthio;

C3-C7-Cycloalkylamino wie Cyclopropylamino, Cyclobutylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino und Cycloheptylamino, vorzugsweise

- 10 Cyclopropylamino und Cyclohexylamino, insbesondere Cyclopropylamino;

weitere Reste für ggf. subst. ein- oder zweikernige aromatische oder heteroaromatische Reste:

- 15 Alkenyl, Alkynyl, Halogenalkenyl, Halogenalkinyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Halogenalkenyloxy, Halogenalkinyloxy, Alkenylthio, Alkinylthio, Alkylsulfoxy, Alkylsulfonyl, Alkenylsulfoxy, Alkinylsulfoxy, Alkinylsulfonyl,

- Vorzugsweise werden für die vorliegende Erfindung als Lösemittel Alkohole oder  
20 Alkohol enthaltende Gemische eingesetzt. Als Alkohol wird hierbei insbesondere ein solcher ausgewählt, bei dem  $R_1$  ungleich  $R_2$  ist. Als Lösemittel können außerdem Benzol, alkylierte Benzole, aliphatische und cycloaliphatische Ether eingesetzt werden.

- 25 Ein Vorteil bei der Wahl eines Alkohols, bei dem  $R_1$  ungleich  $R_2$  ist, ist, daß es möglich wird, den Zielmolekülrest  $R_2$  durch den Alkoholrest  $R_2$  zu bestimmen und den preisgünstigsten Orthoester einzusetzen.

- Erfindungsgemäß wird die Reaktion vorzugsweise in Gegenwart einer mit dem  
30 Edukt zur Esterbildung befähigten Verbindung durchgeführt. Hierfür kommen

z.B. Orthoester, insbesondere Trialkyl-bzw. Triarylorthoester oder Lactonacetale in Betracht. Erfindungsgemäß bevorzugt werden demgemäß Trialkylorthoformiate. Ganz besonders bevorzugt sind Methyl- oder Ethylorthoformiate.

5

In den einzelnen Schritten können Katalysatoren zugesetzt werden. Hierfür kommen z.B. Lewis-Säuren und Brönsted-Säuren in Betracht. Insbesondere sind hier Protonendonatoren zu nennen. Beispiele sind Halogenwasserstoffe, Phosphorsäuren, Schwefelsäuren u.ä. Bevorzugt sind Halogenwasserstoffe, insbesondere Salzsäure. Die Katalysatoren werden vorzugsweise recycelt.

10

Bei den entstehenden Produkten handelt es sich um 6-Alkoxy-(oder 6-Aryloxy 6H)-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorine. Bei den Alkoxygruppen handelt es sich vorzugsweise um Methoxy-, Ethoxy- oder Propoxy-Reste.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Darstellung der 6-Alkoxy-(6H)-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorine, insbesondere wenn als Lösemittel Alkohol verwendet wird, direkt aus industriell verfügbaren 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxiden in einem Syntheseschritt mit ausgezeichneten Ausbeuten. Vorteilhaft ist, dass unter technischen Bedingungen auf die Feindestillation verzichtet werden kann, und hierbei eine Reinheit von über 96 % nach der Gaschromatographie erzielt wird.

20

Ferner ist vorteilhaft, dass das erfindungsgemäße Verfahren ein halogenfreies Arbeiten ermöglicht. Sofern z.B. Salzsäure zum Einsatz kommt wird diese lediglich als Katalysator eingesetzt. Diese wird bei der Entfernung des überschüssigen Alkohols mit recycelt. Die Folge hiervon ist, dass keine Halogenidabfälle entstehen. Weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung ist, dass die eingesetzten Edukte preiswert verfügbar sind. Außerdem ermöglicht die vorliegende Erfindung bei Einsatz saurer Harze als Katalysatoren ein

25

30

kontinuierliches Arbeiten. Ausgehend von o-Hydroxybiphenyl und Phosphortrichlorid handelt es sich um ein zweistufiges Verfahren, während im Stand der Technik dreistufige Verfahren zum Einsatz kommen.

5. Im folgenden wird die Erfindung unter Bezugnahme auf die Beispiele näher erläutert:

*6-Methoxy-(6H)-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin aus 6H-Dibenz [c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxid und Trimethylorthoformiat in Methanol*

10

1,33 mol (287,5 g) 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxid und 2,5 ml konz. HCl werden in 1230 ml Methanol gelöst und die Mischung wird auf 85°C zum Rückfluß erhitzt (leichter Überdruck). Nach 45 min. werden weitere 0,5 ml konz. HCl zugegeben und anschließend innerhalb von 5h 2,7 mol (295 ml) Trimethylorthoformiat zugetropft. Während des Zutropfens des Trimethylorthoformiats werden alle 30 min. jeweils 0,5 ml konz. HCl zugefügt. Nach Beendigung der Reaktion werden alle flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer unter reduziertem Druck entfernt. Der gelbe, ölige Rückstand wird im Feinvakuum (0,1 mbar) destilliert. Bei 130-135°C destilliert das Produkt als farblose, ölige Flüssigkeit, welche langsam nach mehreren Wochen erstarrt. Ausbeute: 265 g, 87% der Theorie.

20

*6-Ethoxy-6H-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin aus 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxid, Ethanol und Triethylorthoformiat*

25

0,2 mol (43,2 g) 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxid und 0,5 ml konz. HCl werden in 352 ml Ethanol gelöst und die Mischung wird auf 90°C zum Rückfluß erhitzt (leichter Überdruck). Nach 50 min. werden weitere 0,1 ml konz. HCl zugegeben und anschließend innerhalb von 4 h 0,4 mol (59.3 g, 66.5 ml) Triethylorthoformiat zugetropft. Während des Zutropfens des

30

Triethylorthoformiat werden alle 30 min. jeweils 0,1 ml konz. HCl zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion werden alle flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer unter reduziertem Druck entfernt. Der gelbe, ölige Rückstand wird im Feinvakuum (0,1 mbar) destilliert. Bei 135-142°C destilliert  
5 das Produkt als farblose, ölige Flüssigkeit (erstarrte Schmelze  $F_p = 42^\circ\text{C}$ ). Ausbeute: 44,8 g, 92% der Theorie.

*6-Ethoxy-6H-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin aus aus 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxid Edukt, Ethanol und Trimethylorthoformiat*

10

5,0 mol (1081 g) 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxid und 2,0 ml konz. HCl werden in 4400 ml Ethanol gelöst und die Mischung wird auf 95°C zum Rückfluß erhitzt (leichter Überdruck). Nach 1 h werden weitere 1,0 ml konz. HCl zugegeben und anschließend innerhalb von 8 h 6,5 mol (689,8 g 711,1 ml)  
15 Trimethylorthoformiat zugetropft. Während des Zutropfens des Trimethylorthoformiat werden alle 30 min. jeweils 1,0 ml konz. HCl zugefügt. Nach Beendigung der Reaktion werden alle flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer unter reduziertem Druck entfernt. Der gelbe, ölige Rückstand wird im Feinvakuum (0,1 mbar) destilliert. Bei 135-142°C destilliert  
20 das Produkt als farblose, ölige Flüssigkeit (erstarrte Schmelze  $F_p = 42^\circ\text{C}$ ). Ausbeute: 1001,0 g, 82% der Theorie.

*6-iso-Propoxy-6H-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin aus aus 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxid Edukt, iso-Propanol und Triethylorthoformiat*

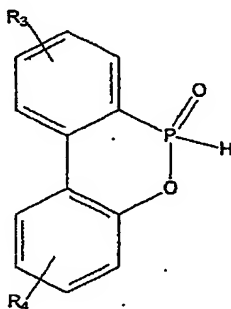
25

0,28 mol (59,5 g) 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxid werden in 600 ml iso-Propanol gelöst. 0,6 ml konz. HCl werden zugesetzt und die Mischung auf 105°C zum Rückfluß erhitzt (leichter Überdruck). Nach 1 h werden weitere 0,15 ml konz. HCl zugegeben und anschließend innerhalb von 3 h 0,55 mol (81,5 g, 92  
30 ml) Triethylorthoformiat zugetropft. Während des Zutropfens des

Triethylorthoformiats werden alle 15 min. jeweils 0,15 ml konz. HCl zugefügt. Nach Beendigung der Reaktion werden alle flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer unter reduziertem Druck entfernt. Der gelbe, ölige Rückstand wird im Feinvakuum (0,1 mbar) destilliert. Bei 142-145<sup>0</sup>C destilliert  
5 das Produkt als farblose, ölige Flüssigkeit. Ausbeute: 35,2 g, 78% der Theorie.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 6-Alkoxy-(6H)-dibenz[c,e][1,2]-  
oxaphosphorinen,  
5 dadurch gekennzeichnet, daß 6H-Dibenz[c,e][1,2]-  
oxaphosphorin-6-oxide der Formel I



- 10 mit R3, R4 = Alkyl-, Alkoxy-, Alkylthio-, Alkenyl-, Alkynyl-, Aryl-,  
Heteroaryl-, Cycloalkyl-Gruppen

als Edukt eingesetzt werden.

- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung in folgenden  
Schritten erfolgt:

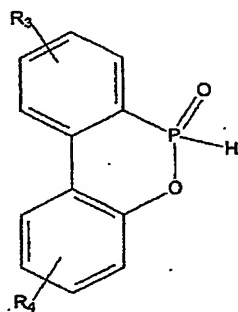
- 1) Bereitstellung wenigstens eines Lösemittels
- 20 2) Zugabe des Edukts
- 3) Zugabe eines Orthoesters und
- 4) Zusatz von Alkohol falls dieser nicht schon unter Stufe 1)  
verwendet wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet, dass als Lösemittel Alkohol oder  
Alkohol enthaltenden Gemische eingesetzt werden.
- 5
4. Verfahren nach Anspruch 3,  
dadurch gekennzeichnet, dass Alkohole der Formel  $R_2OH$   
eingesetzt werden, wobei  $R_2$  Alkyl bedeutet.
- 10
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in Gegenwart  
einer mit 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxiden zur Esterbildung  
befähigten Verbindung durchgeführt wird.
- 15
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in Gegenwart  
eines Trialkylorthoformiats durchgeführt wird.
- 20
7. Verfahren nach Anspruch 6,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in Gegenwart  
eines Tri-Methyl- oder Tri-Ethylorthoformiats durchgeführt wird.
- 25
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet, dass es in Gegenwart von  
Katalysatoren durchgeführt wird.
- 30
9. Verfahren nach Anspruch 8,  
dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysatoren Lewis-  
Säuren oder Brönsted-Säuren eingesetzt werden.

10. Verfahren nach Anspruch 9,  
dadurch gekennzeichnet, dass als Säuren Protonendonatoren  
eingesetzt werden.
- 5
11. Verfahren nach Anspruch 10,  
dadurch gekennzeichnet, dass als Säuren  
Halogenwasserstoffe eingesetzt werden.
- 10
12. Verfahren nach Anspruch 1 – 11,  
dadurch gekennzeichnet, dass der überschüssige Alkohol  
entfernt und zugleich der Katalysator recycelt wird.
- 15

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 6-Alkoxy-  
(6H)-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorinen, wobei 6H-Dibenz[c,e][1,2]-  
5 oxaphosphorin-6-oxide der Formel I



als Edukt eingesetzt werden.